Über

m-Bromacetophenon, m-Brommandelsäure

sowie einige

Condensationsprodukte des ersteren.

Von

Dr. Paul Dettwiller.

Über

m-Bromacetophenon, m-Brommandelsäure

sowie einige

Condensationsprodukte des ersteren.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Paul Dettwiller

aus Odern (Ober-Elsass).

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

—

1897

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Dem Andenken

meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Der Verfasser

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimen Rates Prof. Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wohlwollende Anregung und seine mir stets in liebenswürdigster Weise gewährte wirksame Unterstützung aufs herzlichste zu danken.

Auch Herrn Dr. Camps bin ich für seine wertvollen Ratschläge, durch die er meine Arbeit bestens gefördert hat, zu grossem Danke verpflichtet.

Einleitung.

Unter den vier synthetischen Methoden zur Darstellung der Mandelsäure hat sich die Synthese von Engler und Wöhrle[1] in fast allen Fällen, in denen sie zur Anwendung gelangte, gut bewährt. Während die eine Methode das Benzaldehydcyanhydrin, aus Benzaldehyd und Blausäure entstanden, zum Ausgangsprodukt nimmt, die andere auf der Reduktion von Benzoylameisensäure mit Natriumamalgam beruht und die dritte Phenylchloressigsäure mit Alkalien kochen lässt, geht die Engler-Wöhrlesche Methode vom Acetophenon aus.

Sie ist besonders durch den Verlauf der dabei stattfindenden Reaktionen von Interesse. Principiell abweichend von den drei andern Methoden, beruht sie auf der leichten Verseifbarkeit des ω-Dibromacetophenons durch wässrige Alkalien. Die Reaktion geht hierbei in der Weise vor sich, dass die Bromatome zunächst gegen zwei Hydroxylgruppen ausgetauscht werden. Da aber zwei Hydroxylgruppen an

[1] Ber. XX, 2202.

einem Kohlenstoffatom nicht beständig sind, so bildet sich zuerst Benzoylameisensäurealdehyd [1], welcher weiter unter den nötigen Versuchsbedingungen, d. h. bei Gegenwart von Alkalien, ein Molekül Wasser aufnimmt und sich dabei zu Mandelsäure umlagert. Die bei diesem Verseifungsprocesse verlaufenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen :

$$\text{I. } C_6H_5COCHBr_2 + 2\,KOH = C_6H_5COCH(OH)_2 + 2\,KBr.$$

$$\text{II. } C_6H_5COCH{<}^{OH}_{OH} = C_6H_5COCHO + H_2O$$

$$= C_6H_5CH(OH)COOH.$$

Dass in der That dieser Ketoaldehyd die Fähigkeit besitzt, sich in Mandelsäure umzulagern, dafür hat von Pechmann [2] den Beweis erbracht. Er gelangte nämlich vom Nitrosoacetophenon durch Behandlung mit Natriumsulfit und Zersetzen der entstandenen Verbindung mit Schwefelsäure zum Benzoylameisensäurealdehyd. Durch Kochen des so erhaltenen Benzoylameisensäurealdehyds mit verdünnter Natronlauge erhielt er Mandelsäure.

Mit Ausnahme einiger interessanter Abweichungen, die beim Behandeln des ω-Dibrom-p-Nitroacetophenons mit Kalilauge auftraten [3], hat die Engler-Wöhrle'sche Methode bei der Darstellung der Mandelsäure selbst sowie ihrer Ortho- und Meta-

[1] Ber. XX, 2904.
[2] Ber. XXII, 2558.
[3] Engler und Zielke, Ber. XXII, 205.

nitroderivate [1] und bei der Synthese der α- und β-Naphtylglycolsäuren [2] gute Dienste geleistet.

Dies veranlasste mich, diese Methode auch auf das ω-Dibrom-m-Bromacetophenon zu übertragen und festzustellen, ob es gelingt, auf diesem Wege zu einer Metabrommandelsäure zu gelangen. Bevor ich jedoch näher auf das Studium der Metabrommandelsäure selbst eingehen konnte, musste ich mich der Darstellung und Untersuchung des Ausgangsproduktes, des Metabromacetophenons, zuwenden, da dieses bis jetzt noch nicht bekannt war.

Von den drei möglichen im Kern substituierten Bromacetophenonen war bis jetzt nur eines bekannt, nämlich wahrscheinlich das Parabromacetophenon.

Dasselbe wurde von Rud. Schweitzer [3] durch schwaches Erwärmen von Acetylchlorid und Brombenzol in Schwefelkohlenstofflösung, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, dargestellt. Es scheidet sich hierbei eine zähflüssige Masse ab, die nach dem Reinigen mit Alkohol und Tierkohle glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 51° liefert.

Nach den Angaben von Schöpff [4] wird die Ausbeute verbessert, wenn man das Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf vornimmt, da das Parabromacetophenon mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Die Parabrommandelsäure wird aus der Acetylverbindung des Parabrombenzoylformoxims,

[1] Ber. XX, 2202.
[2] Schweitzer, Inaug.-Dissert. Karlsruhe 1890.
[3] Ber. XXIV, 550.
[4] Ber. XXIV, 3766.

$C_6H_4BrC(OH)_2CH:NOCOCH_3$, durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhalten [1]. Sie bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 117-118°. Die oben beschriebene Methode zur Darstellung von im Kern substituierten Acetophenonen liefert jedoch nur das Parabromacetophenon, so dass ich genötigt war, nach einem andern Wege zu suchen, um zu dem Metabromacetophenon zu gelangen. So versuchte ich aus naheliegenden Gründen die Methode, mit der es Gevekoht [2] gelungen war, reines Orthonitroacetophenon darzustellen, indem ich statt der Orthonitrobenzoësäure, die Metabrombenzoësäure zur Anwendung brachte. Diese Methode, die im wesentlichen darauf beruht, dass man das betreffende Säurechlorid mit Natracetessigester behandelt und den erhaltenen Metabrombenzoylacetessigester mit mässig verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze spaltet, liefert im Verhältnis zu der von Gevekoht erhaltenen Menge von Orthonitroacetophenon, eine ziemlich gute Ausbeute (38 % des Ausgangsmaterials).

Ein bedeutend besseres Resultat hatte eine auf den Sandmeyer'schen Reaktionen beruhende Darstellungsweise. Dabei ging ich von dem jetzt leicht zu erhaltenden Metanitroacetophenon aus, das reduciert und diazotiert wurde. In dem diazotierten Amidoprodukt lässt sich die Diazogruppe durch Brom mittelst Kupferbromür leicht ersetzen.

[1] Ber. XXV, 3467.
[2] Ann. **221**, 323.

Nachdem es so gelungen war, reines Metabromacetophenon zu erhalten, boten die Versuche zur Darstellung der Metabrommandelsäure wenig Schwierigkeiten mehr; ich erhielt dieselbe leicht nach der Engler-Wöhrle'schen Methode.

Von nicht geringerem Interesse als die Metabrommandelsäure schien mir das Metabromacetophenon selbst zu sein, so dass ich Veranlassung nahm, dasselbe näher zu studieren. Diesen Zweck glaubte ich am besten dadurch zu erreichen, dass ich seine Condensationsfähigkeit mit Aldehyden einer näheren Untersuchung unterwarf.

Die Methode, durch Condensation zweier Körper neue Verbindungen herzustellen, hat sich seit langem in die Chemie eingeführt und beliebt gemacht. Sie gestattet uns, auf verhältnismässig leichte Weise, von einfachen Körpern zu den kompliciertesten Verbindungen zu gelangen, sowie den Constitutionsbeweis für manche bekannten Körper zu liefern.

Besonders sind es die Aldehyde und Ketone, denen die Eigenschaft zu condensieren in hohem Grade zukommt, so dass aus ihnen leicht, unter Wasseraustritt, neue Kohlenstoffverbindungen entstehen. Auf diese Eigentümlichkeit derselben wird auch die Bildung vieler in der Natur vorkommender und kompliciert zusammengesetzter Körper zurückgeführt, die besonders durch die Lebensthätigkeit des pflanzlichen Organismus entstehen, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten, das Eiweiss etc.

Die Condensation der Aldehyde und Ketone rechnet Baeyer zu den sogenannten zweiwertigen

äusseren Condensationen; es werden nämlich dabei zuerst durch Aneinanderlagerung von je einem Molekül Aldehyd und Keton die Kohlenstoffatome mit einer Affinität aneinander gekettet, dann aber tritt Wasserabspaltung ein, indem sich der Sauerstoff der Aldehydgruppe mit zwei Wasserstoffatomen der Methyl- oder Methylengruppe zu Wasser vereinigt und beide Kohlenstoffatome mit zwei Affinitäten sich aneinander binden. Diese Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 =$$

$$C_6H_5C<^{H}_{OH}—C<^{H}_{H}—COCH_3 =$$

$$C_6H_5CH=CH—COCH_3 + H_2O.$$

Als condensierende Mittel wurden zuerst Salzsäuregas, concentrierte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Chlorzink angewandt. Als wichtiger Fortschritt auf diesem Gebiete muss die Thatsache verzeichnet werden, die zuerst von Schmidt [1] aufgefunden wurde, nämlich die, dass die Aetzalkalien in wässriger Lösung condensierende Wirkung ausüben.

Bei Anwendung dieses Mittels geht der Verlauf der Reaktion glatt und rasch vor sich. Ferner gestattet die Fähigkeit der Kali- und Natronlauge, selbst in äusserst verdünnten Lösungen noch Condensationswirkungen auszuüben, die oben erwähnte, intermediär eintretende Reaktion zu beobachten und manchmal das Zwischenprodukt selbst festzuhalten. Gerade

[1] Ber. XIII, 2342.

durch Anwendung dieser Reagentien war es möglich, neue Regeln für die Condensation von Aldehyden und Ketonen aufzustellen. Erst durch den Gebrauch der Aetzalkalien bei der Condensation von Aldehyden und Ketonen zeigte es sich vollkommen klar, dass nur in solche Methyl- (und wahrscheinlich auch Methylen-)gruppen Aldehydreste eintreten können, die direkt mit Carbonyl verbunden sind; wir kommen so zu dem Schlusse, dass die Anzahl der in ein Keton einzuführenden Aldehydradikale im allgemeinen der Anzahl solcher, an ein Carbonyl gebundenen Methyl- bezw. Methylengruppen entspricht.

So hat L. Claisen[1] beim Condensieren von Aceton und Benzaldehyd die Beobachtung gemacht, dass sich gleichzeitig zwei Produkte bilden, ein fester Körper vom Schmelzpunkt 112°, der sich als identisch mit dem früher von ihm erhaltenen Dibenzylidenaceton erwies, und ein gelbliches Oel, das, gereinigt und getrocknet, zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 141° erstarrt und das Monobenzylidenaceton darstellt. Durch stärkere Einwirkung von Benzaldehyd und Natronlauge lässt sich das Monoderivat leicht in das Dibenzylidenprodukt überführen.

Die hierbei verlaufenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

I. $C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 = C_6H_5CH : CHCOCH_3 + H_2O.$

II. $C_6H_5CH : CHCOCH_3 + OCHC_6H_5 = C_6H_5CH : CHCOCH : CHC_6H_5 + H_2O.$

[1] Ber. XIV, 2468.

Die Anwendung von Salzsäuregas lässt die Reaktion sogleich im Sinne der zweiten Gleichung verlaufen, sogar wenn man ein Molekül Aldehyd auf ein Molekül Aceton anwendet und die Reaktion in der Kälte vor sich gehen lässt (vgl. L. Claisen und Claparède [1]).

Durch Anwendung von Natronlauge als Condensationsmittel in verschiedener Concentration ($^1/_2$-30 %) kann man die Reaktion in gewissem Sinne temperieren, sie weiter vor sich gehen lassen oder in einem bestimmten Stadium aufhalten. Die schon von Baeyer vorausgesehenen Zwischenreaktionen bei der Condensation der Aldehyde und Ketone, die blosse Aneinanderlagerung von einem Molekül Aldehyd und einem Molekül Keton und Verkettung der Kohlenstoffatome mit einer Affinität, ohne dass dabei Wasser austritt, also die sogenannte Aldolcondensation, lässt sich bei Anwendung von sehr verdünnter Natronlauge ($^1/_2$-1 %) und guter Kühlung leicht erzielen. Merkwürdigerweise lässt sich diese Art der Condensation nur bei Anwendung von nitrierten aromatischen Aldehyden durchführen. Aus diesem Grunde schreibt Baeyer die Stabilität der so erhaltenen Aldolcondensationsprodukte der Nitrogruppe zu. Inwieweit dies zutrifft, wurde von Engler und Dorand [2] in einer Arbeit « über Condensation des Orthonitroacetophenons » näher untersucht. Die beiden Forscher gelangten hierbei zu dem Resultate,

[1] Ber. XIV, 350.
[2] Inaug.-Dissert. Bern 1896.

dass die Nitrogruppe die Conservierung der anfänglich entstehenden Aldolkörper bei Condensation von Aldehyden mit Ketonen nur dann bedingt, wenn in der einen Componente Aldehydgruppe und Nitrogruppe an denselben Benzolreste gebunden sind, während bei Verteilung der beiden Gruppen auf zwei verschiedene Benzolkerne, wie solches bei der Condensation von nitrierten aromatischen Ketonen mit nicht nitrierten aromatischen Aldehyden der Fall ist, jene conservierende Wirkung nicht mehr statthat. Andere in dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführte Condensationen der drei Nitrobenzaldehyde mit Acetophenon und seinen nitrierten Abkömmlingen einerseits, sowie mit β-Naphtylmethylketon andrerseits, haben gemäss der Baeyer'schen Regel die entsprechenden Aldolprodukte ergeben, während mit den drei Nitroacetophenonen weder mit Benzaldehyd, noch mit Zimmtaldehyd bis jetzt die entsprechenden Aldolprodukte erhalten werden konnten.

Wendet man bei diesen Condensationen als die eine Componente Orthonitrobenzaldehyd an, so erhält man Aldolprodukte die nach Baeyer und Drewsen[1] leicht in Indigo übergehen. Beim eingehenden Studium dieser Reaktion machten jene Forscher die Erfahrung, dass bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton die Indigobildung sowohl bei Anwendung von zu viel oder zu concentrierter Natronlauge, als auch durch Behandeln

[1] Ber. XV, 2856.

des isolierten Aldolproduktes mit verdünnter Natronlauge leicht von statten geht.

Behandelt man aber das Aldolprodukt mit Essigsäureanhydrid, so geht dasselbe unter Wasseraustritt in ein Derivat der Nitrozimmtsäure über, das dem durch Condensation mit Salzsäuregas erhaltenen Produkte entspricht, unter Umständen jedoch ein isomeres desselben darstellt. Diese ungesättigten Körper nun liefern nach Baeyer und Drewsen keinen Indigo mehr.

Nach neueren Untersuchungen von Engler und Wolf[1] erfährt aber diese Beobachtung von Baeyer eine Einschränkung, indem es nämlich gelingt, auch diese ungesättigten Verbindungen in Indigo überzuführen. Kocht man diese Nitrozimmtsäureketone in alkoholischer Lösung mit Alkali und übersättigt dann mit Salzsäure, so tritt sofort reichliche Indigobildung ein. Der chemische Vorgang hierbei ist nicht ganz aufgeklärt; man wird jedoch nicht fehlgehen, wenn man eine intermediäre Bildung von Indoxyl (unter Wasseranlagerung) annehmen wird, das zur Indigobildung Veranlassung giebt. Die zunächst liegende Erklärung für diesen Vorgang, dass nämlich unter Wasseraufnahme Rückbildung des bezüglichen Aldolproduktes statthat, kann nicht ernstlich in Frage kommen, weil sonst die Behandlung mit Alkali allein schon die Indigobildung veranlassen müsste, die in der That erst bei der Neutralisation mit Salzsäure beginnt.

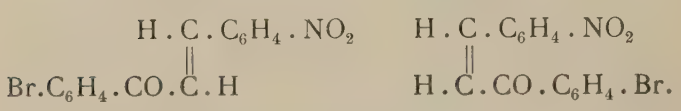
[1] Inaug.-Dissert. Bern 1896.

Daher war es nicht ohne Interesse, zu erfahren, ob auch bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Metabromacetophenon analoge Erscheinungen zu Tage treten würden, wie sie von Engler und Wolf beobachtet worden sind. Hierzu gesellte sich noch die Frage, ob auch hier jene Isomerieerscheinungen auftreten werden, wie sie von Engler und Bartozewicz [1] bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit β-Naphtylmethylketon beobachtet wurden. Diese Forscher erhielten nämlich durch Erhitzen des Aldolproduktes mit Essigsäureanhydrid einen Körper, der sich seiner prozentischen Zusammensetzung nach mit dem durch Condensation mittels Salzsäuregas erhaltenen Produkte identisch erwies, jedoch einen verschiedenen Schmelzpunkt zeigte. Dieses Resultat erklärten sie als hervorgerufen durch Isomerieerscheinungen, die durch die doppelte Bindung bewirkt werden und zwar nach Art der Stereoisomerie, wie sie bei der Fumar- und Maleïnsäure auftritt.

Dieselben Beobachtungen nun habe ich bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Metabromacetophenon machen können. Die dabei auftretende Isomerie lässt sich leicht durch folgende Formeln veranschaulichen:

[1] Inaug.-Dissert. Bern 1895.

Fumarsäure Maleïnsäure

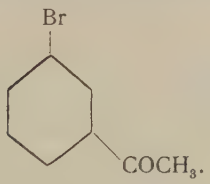


Condensationsprodukte von Orthonitrobenzaldehyd und Metabromacetophenon.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, das Metabromacetophenon darzustellen, es nach der Engler-Wöhrle'schen Methode in Mandelsäure umzuwandeln, sowie seine Condensationsverhältnisse mit den drei Nitrobenzaldehyden näher zu studieren.

Experimenteller Teil.

Erste Darstellung von Metabromacetophenon,



Zur Darstellung des Metabromacetophenons wurde die Methode von Gevekoht [1] zur Darstellung von Orthonitroacetophenon mit den entsprechenden Modifikationen benutzt.

100 g reine, bei 155° C. schmelzende Metabrombenzoësäure werden mit 104 g Phosphorpentachlorid in einem geeigneten Fraktionskolben zusammengebracht. Beim Umschütteln tritt sofort eine heftige Reaktion ein, unter Entwickelung von Salzsäuregas.

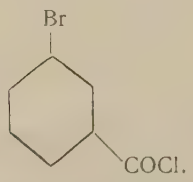
Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$BrC_6H_4COOH + PCl_5 = BrC_6H_4COCl + POCl_3 + HCl.$$

[1] Ann. **221**, 323.

Die Säure wird durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende Säurechlorid übergeführt, nebenbei entstehen Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Metabrombenzoylchlorid,



Das schon von Müller[1] erhaltene Metabrombenzoylchlorid bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und einen stehenden Geruch besitzt. Bei 240-241° C. destilliert es konstant über. Wie die meisten Säurechloride zersetzt es sich ebenfalls beim Stehen an der Luft sowie beim Versetzen mit Wasser. Die Ausbeute beträgt ca. 95 %.

Sobald die oben erwähnte heftige Reaktion vorüber ist, wird das entstandene Säurechlorid durch vorsichtige Destillation von dem mitgebildeten Phosphoroxychlorid und der Salzsäure befreit. Die Destillation lässt Gevekoht durch Erhitzen des Kolbens in einem grossen Wasserbade und unter Anwendung eines Vakuums ausführen. Schneller und glatter gelangt man bei dem Metabrombenzoylchlorid zum Ziele, wenn man das Erhitzen im Oelbade vornimmt und bei Anwendung eines Vakuums

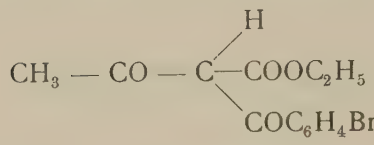
[1] Zeitschrift für Chemie **1871**, 301.

auf ca. 110° C. (Badtemperatur) erhitzt. Die Operation vollzieht sich hier, des hohen Siedepunktes des Säurechlorides wegen, ohne Nachteile für das letztere und kann ev. auch ohne Vakuum bei einer Temperatur von 120° bis 130° C. vorgenommen werden. Das zurückgebliebene rohe Säurechlorid wird nun, mit der doppelten Menge Aether verdünnt, in die berechnete Menge frisch bereiteten Natracetessigester, der in dem doppelten Volumen Aether suspendiert ist, langsam eingetragen und bis zur Vollendung der sofort beginnenden Reaktion einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Letztere tritt zu Anfang so heftig auf, dass zunächst für gute Kühlung Sorge zu tragen und mit dem Erhitzen erst dann zu beginnen ist, wenn die erste Einwirkung vorüber ist. Diese Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$BrC_6H_4COCl + CH_3COCHNaCOOC_2H_5 =$$
$$CH_3COCH(COC_6H_4Br)COOC_2H_5 + NaCl.$$

Das Metabrombenzoylchlorid verbindet sich dabei mit dem Natracetessigester, unter Abscheidung von Chlornatrium, zu Metabrombenzoylacetessigester. Letzterer bleibt beim Verdampfen der durch Filtration vom Kochsalz befreiten ätherischen Lösung als rotbraunes Oel zurück.

Metabrombenzoylacetessigester,



Dieser bisher noch nicht dargestellte Ester stellt ein dunkel gefärbtes Oel dar, das sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln löst. Bei gewöhnlichem Druck ist der Ester nicht destillierbar. Ein Versuch, denselben durch Destillation im Vakuum rein zu erhalten, misslang ebenfalls. Bei vorsichtiger Destillation unter Anwendung eines stark verminderten Druckes ging ein kleiner Teil als wasserhelles, farbloses Oel über, während der grösste Teil als eine schwarze Schmiere zurückblieb. Der überdestillierte Teil hat einen dem Acetessigester ähnlichen Geruch und scheint in Zersetzung begriffener Metabrombenzoylacetessigester zu sein, was auch folgende Analysen zu bestätigen scheinen; berechnet auf die Formel

$$CH_3COCH(COC_6H_4Br)COOC_2H_5.$$

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	
C	50,37	52,42	53,08	—	49,84 %
H	7,90	7,43	6,39	—	4,15 %
Br	—	—	—	3,33	25,56 %

Verseifung des Esters.

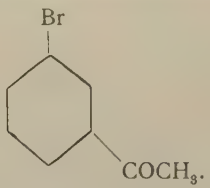
Die Verseifung des oben erhaltenen rohen Metabrombenzoylacetessigesters wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) bewirkt. Hierbei entstanden, ähnlich wie beim Orthonitrobenzoylacetessigester, zwei Produkte neben zurückgebildeter Metabrombenzoësäure.

Aus den in Arbeit genommenen 100 g m-Brombenzoësäure wurde erhalten: als Hauptprodukt Metabromacetophenon etwa 38 g, in geringerer Menge Metabrombenzoylaceton etwa 3-4 g, während der Rest aus zurückgebildeter Metabrombenzoësäure bestand. Ein Versuch mit schwächerer Schwefelsäure (1 : 3) zu verseifen, hatte keinen günstigeren Verlauf und lieferte bei denselben Mengenverhältnissen nur etwa 27 g Metabromacetophenon. Die Verseifung selbst wird in folgender Weise ausgeführt:

Der erhaltene Metabrombenzoylacetessigester wird mit dem fünffachen Volumen einer Mischung von 1 Teil concentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Hierbei findet anfangs eine starke Entwickelung von Kohlensäure statt, die allmählich abnimmt, und deren Aufhören die Beendigung der Verseifung anzeigt. Das Reaktionsprodukt ist ein rotbraunes Oel, welches beim Erkalten teilweise fest wird. Dasselbe wird durch Absaugen und Ausäthern von der sauren Lauge getrennt, der festgewordene, abgesaugte Teil ebenfalls in Aether gelöst und das

Ganze zur Entfernung aller sauren Nebenprodukte mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Das Ausschütteln wird so oft wiederholt, bis die zugegebene Natronlauge farblos bleibt, worauf man mit etwas Wasser nachwäscht. Der Aether wird nun abdestilliert und zurück bleibt das Metabromacetophenon als hellbraunes Oel. Dasselbe wird über Chlorcalcium getrocknet und zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert.

Metabromacetophenon,



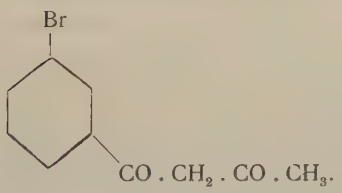
Das gereinigte Metabromacetophenon bildet ein farbloses Oel, das sich allmählich etwas gelb färbt. Es löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, besonders leicht in Aether und Eisessig. Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig und kann ev. durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Im Vakuum destilliert, geht es bei 133-134° C. und 19 mm Druck konstant über. Das destillierte Produkt besitzt einen dem Acetessigester ähnlichen Geruch, der wahrscheinlich auch von letzterem herrührt, da das nach einer zweiten Methode ohne Anwendung von Acetessigester dargestellte Metabromacetophenon diesen Geruch nicht besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen; berechnet auf die Formel $BrC_6H_4COCH_3$.

0,2250 g Substanz lieferten 0,3990 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.
0,2380 g » » 0,2250 g Ag Br.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	48,36	—	48,24 %
H	3,82	—	3,52 %
Br	—	40,42	40,20 %

Metabrombenzoylaceton,



Wie bereits erwähnt, wurde das Metabrombenzoylaceton als Nebenprodukt bei der Herstellung von Metabromacetophenon gewonnen. Das erstere ging beim Ausschütteln des Verseifungsproduktes mit Natronlauge samt der zurückgebildeten Metabrombenzoësäure in Lösung. Beim nachherigen Versetzen dieser alkalischen Lösung mit Salzsäure schieden sich beide Produkte als gelblichweisser Niederschlag aus. Die Trennung derselben bietet, ihrer ähnlichen Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln

wegen, einige Schwierigkeiten. Als bestes Trennungsmittel wurde nach verschiedenen Versuchen das Ligroïn gefunden. In demselben löst sich das Metabrombenzoylaceton bedeutend leichter als die Metabrombenzoësäure. Auf diese Lösungsverschiedenheit gründete ich folgende Trennungsmethode: Der gesamte gut abgesaugte und getrocknete Niederschlag wird so lange mit kaltem Ligroïn ausgelaugt, bis letzteres sich nicht mehr gelb färbt. Der nun vollständig weiss gewordene Rückstand besteht aus fast reiner Metabrombenzoësäure, während das Metabrombenzoylaceton in Lösung gegangen ist. Treibt man nun das Ligroïn auf dem Wasserbade ab, so bleibt das niedrig schmelzende Metabrombenzoylaceton als Oel zurück, während die noch beigemengte Metabrombenzoësäure sich krystallinisch ausscheidet. Nun nimmt man mit wenig Ligroïn in der Wärme auf und filtriert. Aus der Lösung scheidet sich nach einigem Stehen das Metabrombenzoylaceton in gelben Blättchen ab. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig Ligroïn und jedesmaligem Abfiltrieren der etwa noch vorhandenen Metabrombenzoësäure erhält man ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 40° C. Dasselbe bildet hellgelbe, glänzende Blättchen; manchmal gelingt es bei langem Stehen und geeigneter Concentration der Lösungsflüssigkeit, grosse, derbe Blätter zu erhalten. Das Metabrombenzoylaceton löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig. Aus Alkohol krystallisiert es in länglichen, glänzenden, fast weissen Blättern.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen; berechnet auf die Formel: $BrC_6H_4COCH_2COCH_3$.

0,2090 g Substanz lieferten 0,3820 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

0,1800 g » » 0,1390 g Ag Br.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
C	49,84	—	49,79 %
H	4,06	—	3,73 %
Br	—	32,94	33,19 %

Zweite Synthese von Metabromacetophenon.

Ein Jahr nach der oben beschriebenen ersten Darstellung des Metabromacetophenons gelang es, dasselbe Produkt nach einer zweiten Methode mit besserer Ausbeute zu erhalten. Hierbei wurde als Ausgangsprodukt das Metanitroacetophenon benutzt, das ich erst reducierte, dann diazotierte, um darauf die Diazogruppe nach der Sandmeyer'schen Reaktion mittelst Kupferbromür durch Brom zu ersetzen.

Das Metanitroacetophenon wurde durch direktes Nitrieren von Acetophenon mit concentrierter Salpetersäure nach dem Verfahren von Engler [1] gewonnen. Die Nitrierung geschieht nach Untersuchungen von Camps [2] am besten unter folgenden Verhältnissen:

[1] Ber. III, 886, XVIII, 2238.

[2] Nicht veröffentlichte Arbeit von Dr. Camps. Techn. Hochschule, Karlsruhe.

300 g concentrierte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 werden in einer Kältemischung auf 10° C. abgekühlt und darin im Verlaufe von ca. $^3/_4$ Stunden mit 30 g Acetophenon in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln versetzt. Nachdem man die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit stehen gelassen hat, giesst man sie in etwa 4 l Schnee oder Eiswasser. Bei dieser Art der Nitrierung entsteht zum grössten Teile Metanitroacetophenon neben etwas Orthoprodukt, das in den sauren Mutterlaugen in Lösung bleibt, während das Metaderivat sich in gelblichen Flocken absetzt. Letztere werden gut abgesaugt und abgepresst und darauf aus Alkohol umkrysallisiert. Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, krystallisiert man nochmals um unter Zusatz von Tierkohle, worauf man gelblichweisse Prismen vom Schmelzpunkt 80-81° C. erhält.

Das auf obige Weise dargestellte Metanitroacetophenon wurde mittelst Zinn und Salzsäure nach der Methode von Engler [1], modificiert nach Angaben von Camps [2], reduciert.

Fein zerriebenes Metanitroacetophenon wird in einem Kolben mit einer grösseren Menge Zinnfeile innig gemischt und nach und nach concentrierte Salzsäure, abwechselnd mit neuen Mengen Nitroprodukt, eingetragen. Da hierbei starke Erwärmung eintritt, die sich bis zum Siedepunkte der Flüssigkeit steigern kann, so thut man gut, von Zeit zu Zeit

[1] Ber. XI, 932.

[2] Nicht veröffentlichte Arbeit von Dr. Camps.

etwas zu kühlen, um das Ueberkochen zu vermeiden. Nachdem alles Nitroprodukt eingetragen und reduciert ist, erwärmt man, bis alles in Lösung gegangen ist. Eine Probe muss sich, mit etwas Wasser verdünnt, ohne Rückstand auflösen, andernfalls ist unter Zusatz von Salzsäure weiter zu erwärmen. Hierauf giesst man vom ungelösten Zinn ab und versetzt mit dem doppelten Volumen Salzsäure. Sofort beginnt sich das Zinnchlorürdoppelsalz in glänzenden Blättchen abzuscheiden. Nach Verlauf von einigen Stunden wird die Salzmasse abgesaugt, in wenig Wasser suspendiert und so lange mit concentrierter Natronlauge versetzt, bis alles Zinn in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit wird das Metaamidoacetophenon abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Um den in der sauren Reduktionsflüssigkeit befindlichen letzten Rest des Amidoproduktes zu gewinnen, wird dieselbe durch die erhaltenen alkalischen Laugen bis zur schwach sauren Reaktion abgesättigt, von dem ausgeschiedenen zinnhaltigen Niederschlage abfiltriert, wenn nötig, etwas durch Abdampfen eingeengt und wieder mit concentrierter Natronlauge versetzt, wobei die letzten Anteile des Amidoproduktes gefällt werden.

Dieses modificierte Verfahren umgeht das überaus lästige und zeitraubende Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und liefert in verhältnismässig kurzer Zeit ein reines Produkt mit fast quantitativer Ausbeute.

Diazotierung des Metaamidoacetophenons.

Das Diazotieren des Amidoproduktes wurde auf folgende Weise vorgenommen :

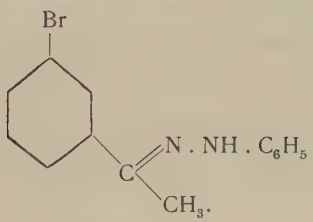
13,5 g Metaamidoacetophenon werden mit einer Mischung von 20 g concentrierter Schwefelsäure und 80 g Wasser bis zur Lösung erwärmt, abgekühlt und langsam eine Lösung von 7,3 g Natriumnitrit in wenig Wasser unter Eiskühlung zugegeben.

Während man diese Diazotierung vornimmt, stellt man sich die Kupferbromürlösung her.

In einem Kolben von etwa 1,5 l Inhalt löst man 15,9 g Kupfersulfat in 40 g Wasser, giebt unter Erwärmen eine Lösung von 36 g Bromkalium in 40 g Wasser, sowie 11 g concentrierte Schwefelsäure und 20 g Kupferspäne zu. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis die anfangs ganz dunkle Flüssigkeit heller geworden ist. In diese Kupferbromürlösung lässt man, nach Aufsetzen eines Kühlrohres, aus einem Tropftrichter die Diazolösung langsam zufliessen, worauf man die Erwärmung noch eine $^1/_4$ Stunde fortsetzt. Hierbei bemerkt man eine kräftige Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung eines Oeles, des Metabromacetophenons, auf der Oberfläche, welches mit Wasserdämpfen abdestilliert wird. Durch Ausäthern und nachheriges Abdestillieren des Aethers erhält man ein gelbliches Oel, das mit dem nach der ersten Synthese entstandenen Metabromacetophenon identisch ist. Der Destillation im Vakuum unterworfen, geht es bei 136°

und 20 mm Druck als farbloses Oel konstant über. Von dem mit Hülfe von Acetessigester gewonnenen Keton unterscheidet es sich durch seinen mehr pfefferartigen Geruch, der namentlich beim Erwärmen deutlich auftritt.

Phenylhydrazon des Metabromacetophenons,



Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass Ketone mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt sogenannte Ketohydrazone liefern. Diese Reaktion wird oft benutzt, eine Ketongruppe in einer Verbindung nachzuweisen. Es musste sich also auch von dem Metabromacetophenon, das ebenfalls ein Keton ist, die Hydrazinverbindung darstellen lassen, nach der Gleichung:

$$Br . C_6H_4 . CO . CH_3 + NH_2 . NH . C_6H_5 =$$

$$Br . C_6H_4 . C\begin{matrix} N : NH . C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Zu diesem Zwecke löst man 2 g Metabromacetophenon in etwas Alkohol oder Eisessig, giebt 1,6 g reines Phenylhydrazin zu und lässt unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen. Bald beginnen sich gelbe Nadeln in reichlicher Menge abzuscheiden.

Dieselben werden rasch abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, goldgelbe Nadeln, die jedoch an der Luft bald zerfliessen und einen braunschwarzen Sirup bilden. Dieselben schmelzen bei 103° und lösen sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aether.

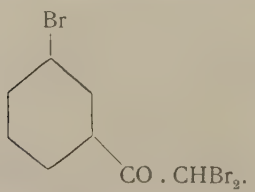
Zur Analyse wurde das Produkt rasch abgesaugt, zwischen Filtrierpapier gepresst und einige Zeit im Vakuum getrocknet.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{13}N_2Br$.

0,1230 g Substanz lieferten 10,5 ccm N
bei 23° und 754 mm Druck.

	Gefunden :	Berechnet :
N	10,08	9,67

m-Brom-ω-Dibromacetophenon,



Ebenso wie im o-Nitroacetophenon können auch im Metabromacetophenon ein oder zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Brom ersetzt werden. Für die vorliegende Arbeit kam jedoch nur das Dibromid näher in Betracht, und es wurde deshalb auch nur dieses dargestellt und näher charakterisiert. Seine Darstellung geschieht nach derselben Methode,

die Gevekoht [1] zur Darstellung des ω-Dibrom-o-Nitroacetophenons anwandte.

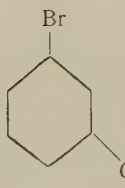
Zu dem in der 3 bis 4 fachen Menge Eisessig gelösten m-Bromacetophenon lässt man unter Erwärmen allmählich 2 Moleküle Brom zufliessen (auf 2 g Keton 3,2 g Brom). Anfangs verschwindet die durch das Brom hervorgerufene Färbung bald, bei weiterem Zugeben bleibt sie jedoch längere Zeit bestehen; man erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit hell geworden ist und die Entwickelung von Bromwasserstoff aufgehört hat. Hierauf giesst man die Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich ein dickes, gelbliches Oel abscheidet. Dasselbe wird im Scheidetrichter möglichst vom Wasser getrennt und in wenig Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether aufgenommen. Nach einigem Stehen in der Kälte krystallisieren schöne weisse Krystalle aus, die bei 45° schmelzen. Sie lösen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Eisessig mit ziemlicher Leichtigkeit. Eine Brombestimmung nach Carius bestätigte den Eintritt zweier Bromatome und die Formel $BrC_6H_4COCHBr_2$.

0,1730 g Substanz lieferten 0,2715 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br 67,14	67,22 %

[1] Ann. **221**, 327.

Metabrommandelsæure,



In der Absicht, vom Acetophenon zum Dioxyindol zu gelangen, untersuchten Engler und Wöhrle[1] das Verhalten des ω-Dibromacetophenons und seiner Nitroderivate gegen kaustische Alkalien. Sie erhielten so bei der Einwirkung von Kalilauge auf ω-Dibrom-o-Nitroacetophenon mit besonderer Leichtigkeit die Orthonitromandelsäure.

Dieselben Versuche nun übertrug ich auf das Metabromacetophenon und gelangte so auf eine leichte Weise zu der entsprechenden Metabrommandelsäure:

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : Br_2 + 3\ KOH =$$

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{H}_{OH}{-}COOK + 2\ KBr + H_2O.$$

Das Metabrom-ω-Dibromacetophenon wird mit der 2-3 fachen Menge Kalilauge (1 : 20) auf dem Sandbade schwach erhitzt. Bald tritt eine lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, und das Oel verschwindet in dem Masse, als die Reaktion fortschreitet. Nachdem die Kohlensäureentwickelung vollständig aufgehört hat und alles Oel in Lösung gegangen ist, kühlt man

[1] Ber. XX, 2201.

ab. Aus der erkalteten Lösung fällt die Metabrommandelsäuse beim Versetzen mit Salzsäure in weissen Flocken aus. Dieselben sind leicht löslich in Chloroform und krystallisieren daraus in schönen, glänzenden, weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 151° C. Ferner löst sich die Metabrommandelsäure mit ziemlicher Leichtigkeit in Aether, Benzol, Ligroïn, Alkohol. Aus letzterem krystallisiert sie in feinen, weissen Nädelchen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen ; berechnet auf die Formel $Br . C_6H_4 . CH(OH) . COOH$.

0,0890 g Substanz lieferten 0,1350 g CO_2 und 0,0250 g H_2O.

	Gefunden :	Berechnet :
C	41,41	41,56 %
H	3,12	3,03 %

Metabrommandelsaures Silber,

$$C_6H_4<\begin{matrix}Br\\CH(OH) . COOAg.\end{matrix}$$

Das Silbersalz der Metabrommandelsäure erhält man leicht auf folgende Weise: Eine bestimmte Menge Metabrommandelsäure wird mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch bereitetem Silberoxyd in Wasser suspendiert und so lange erhitzt, bis alle m-Brommandelsäure verschwunden ist. Man filtriert nun von dem überschüssigen Silberoxyd ab ; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das metabrom-

mandelsaure Silber in Form von kleinen, weissen Nädelchen ab, die sich am Lichte schwärzen.

$$2\ Br.C_6H_4.C<^{H}_{OH} - COOH + Ag_2O =$$

$$2\ Br.C_6H_4.CH(OH) - COOAg + H_2O.$$

Eine Silberbestimmung nach Carius bestätigte die Formel $Br.C_6H_4.CH(OH).COOAg$.

0,0915 g Substanz lieferten 0,0510 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet:
Ag 31,91	31,75 %

Condensation von Metabromacetophenon mit den drei Nitrobenzaldehyden.

Allgemeiner Teil.

Wie schon in der Einleitung des weitern auseinander gesetzt wurde, ist die Methode, durch Condensation zwischen Aldehyden und Ketonen, bei Gegenwart Wasser entziehender Mittel, zu neuen Körperklassen zu gelangen, zuerst von Claisen und Claparède [1] ausgeführt worden. Als Wasser entziehende Mittel benützten sie Salzsäuregas, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Später gelang es J. Gustav Schmidt [2], bei der Condensation von Benzaldehyd und Aceton, durch Anwendung

[1] Ber. XIV, 349.
[2] Ber. XIV, 1460.

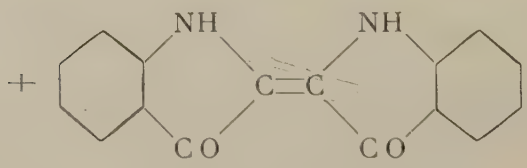
von Natronlauge als Condensationsmittel günstige Resultate zu erzielen. Dieser Umstand veranlasste die oben genannten Forscher, ihre Versuche mit demselben Mittel zu wiederholen. Die genauere Untersuchung der entstandenen Condensationsprodukte führte zu der in der Einleitung erwähnten wichtigen Regel, dass bei der Condensation von Aldehyden mit Ketonen, Aldehydreste (RCH=) nur in solche Methylgruppen, die direkt mit einer Carbonylgruppe verbunden sind, einzutreten vermögen.

Zahlreiche im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche lieferten ebenfalls die Bestätigung der oben genannten Regel und zeigten, dass die Natronlauge ein gutes Condensationsmittel darstellt, welches sich leicht in seiner Anwendung variieren lässt, so dass es, wie in der Einleitung näher geschildert wurde, mit Hülfe derselben manchmal gelingt, sogar die Zwischenprodukte der Condensation, die sogenannten Aldolkörper festzuhalten. Baeyer[1], dem die Darstellung der Aldolprodukte zuerst gelang, machte ferner bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton die Beobachtung, dass bei Anwendung von zu concentrierter Natronlauge oder unreinem Aceton Indigobildung eintritt, indem sich dabei die Reaktionsflüssigkeit erst gelb, dann grün färbt, um bald in ein dunkles Blau, unter Abscheidung von erheblichen Mengen Indigo, überzugehen. Ebenso lieferten Orthonitrobenzaldehyd und Acetophenon Indigo, jedoch in geringerer Menge.

[1] Ber. XV, 2856.

Der hier verlaufende Prozess lässt sich auf folgende Weise erklären: Zwei Moleküle des gebildeten Zwischenproduktes, des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons, spalten unter der weitern Einwirkung von Natronlauge sich in der Art, dass die Gruppen $COCH_3$ unter Wasseraufnahme 2 Moleküle Essigsäure bilden, während die übrig bleibenden Reste $C_8H_9NO_3$ unter Verlust von je 2 Molekülen Wasser in je ein halbes Molekül Indigo übergehen und sich zu diesem Farbstoffe zusammenlagern:

$$2\ NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . CO . CH_3 + 2\ H_2O = 2\ CH_3 . COOH + 4\ H_2O$$



Baeyer hat bessere Ausbeuten an Indigo beobachtet, wenn er das zuerst gebildete o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon erst isolierte und dann mit verdünnter Natronlauge behandelte. Diese Beobachtung dient gleichzeitig als Beweis dafür, dass der Indigobildung die Bildung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons vorangeht.

Meine Aufgabe war es nun, die Condensationsverhältnisse des im Kern bromierten Acetophenons, des Metabromacetophenons, mit den drei Nitrobenzaldehyden näher zu untersuchen. Dabei ergab sich die Thatsache, dass das Aldolprodukt aus Metabrom-

acetophenon und Orthonitrobenzaldehyd beständig ist, während es bei Anwendung der beiden andern isomeren Aldehyden, des Meta- und Paranitrobenzaldehyds, unter gleichen Bedingungen nicht gelang, einen Aldolkörper zu erhalten. Die dabei sich ergebenden Abweichungen werden bei den einzelnen Condensationen besprochen werden.

Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd

vermittelst $^1/_2$ %iger Natronlauge.

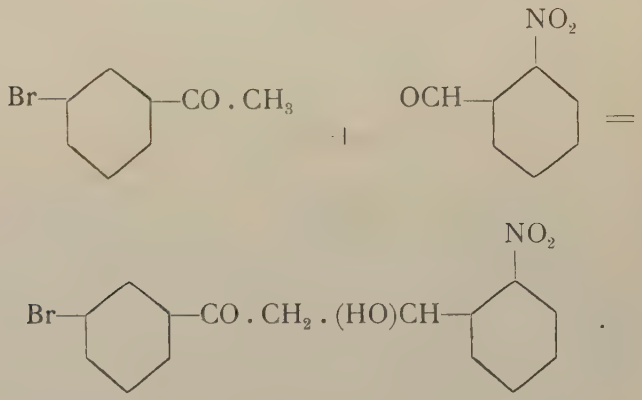
(Aldolcondensation.)

Die Aldolcondensation von m-Bromacetophenon und o-Nitrobenzaldehyd wurde ähnlich dem Baeyerschen Verfahren zur Darstellung von o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon vorgenommen, und zwar hat man sich, um eine gute Ausbeute zu erzielen, genau an folgende Vorschrift zu halten :

3 g Orthonitrobenzaldehyd werden unter Erwärmen in etwa 25 ccm Alkohol gelöst und 4 g Metabromacetophenon zugegeben. Dieses Gemisch wird in einer Kältemischung auf etwa -10^0 abgekühlt, wobei sich jedoch nichts ausscheiden darf. Man versetzt nun mit Wasser, bis eine schwache Färbung eintritt und tropft in der Kälte, unter häufigem Umschütteln $^1/_2$ %ige Natronlauge zu, bis eine schwach alkalische Reaktion eintritt.

Das Umschütteln und Versetzen mit Natronlauge

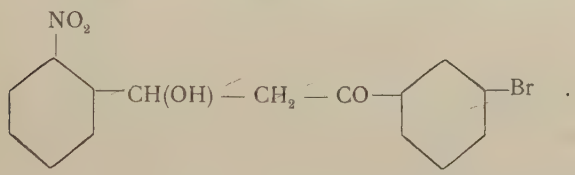
muss so lange fortgesetzt werden bis die alkalische Reaktion etwa 5 Minuten bestehen bleibt. Alsdann lässt man 6 bis 8 Stunden in der Kälte stehen, während welcher Zeit sich das Aldolprodukt in grauen bis blaugrünlichen Flocken ausscheidet. Eine grünliche Farbe ensteht nur bei einem kleinen Ueberschuss an Natronlauge, indem sich dabei stets etwas Indigo bildet. Die Reaktion geht dabei in der Weise vor sich, dass sich die beiden Körper einfach aneinanderlagern:



Wendet man statt der wässrig-alkoholischen Lösung eine solche ohne Wasserzusatz an, so krystallisieren nur geringe Mengen von zwei später zu erwähnenden, isomeren, ungesättigten Körpern aus, während das Aldolprodukt, infolge seiner leichten Löslichkeit in Alkohol, in Lösung bleibt. Allerdings lässt es sich hieraus leicht mit Wasser fällen, scheidet sich aber dabei so fein verteilt aus, dass man Mühe hat, es von den Laugen zu trennen, ausserdem wird

die Ausbeute sehr beeinträchtigt; letztere beträgt sonst gewöhnlich bei sorgfältigem Arbeiten ca. 50 % der theoretischen.

Orthonitrophenylmilchsäuremetabromphenylketon,



Krystallisiert man die durch obige Condensation erhaltenen grauen Flocken aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man kleine, fast farblose Prismen, die bei 107° C. schmelzen und das reine Aldolprodukt, das Orthonitrophenylmilchsäuremetabromphenylketon, darstellen. Dasselbe löst sich ferner leicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig. Löst man es in etwas verdünntem Alkohol und giebt verdünnte Natronlauge zu, so geht es sofort in Indigo über, anlog dem Baeyer'schen Orthonitrophenylmilchsäuremethylketon. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man, unter Abspaltung von Wasser, einen ungesättigten Körper vom Schmelzpunkt 116° C:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . CO . C_6H_4 . Br - H_2O =$$
$$NO_2C_6H_4CH : CHCOC_6H_4Br.$$

Dieser Körper, ein Derivat der Nitrozimmtsäure, ist identisch mit dem durch Condensation mit 10 %iger

Natronlauge oder Salzsäuregas erhaltenen Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketon vom Sm. 116°.

Die Elementaranalyse des Aldolproduktes ergab folgende Zahlen ; berechnet auf die Formel

$$C_{15}H_{12}O_4NBr.$$

0,1655 g Substanz lieferten 0,3125 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

0,1650 g » » 5,7 ccm N bei 12° C. und 761 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet :
	I.	II.	
C	51,49	—	51,43 %
H	3,76	—	3,43 %
N	—	4,08	4,00 %

Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd

vermittelst 10-30 %iger Natronlauge.

Wie schon erwähnt, erhält man im allgemeinen bei den Condensationen mit stärkerer als 1 %iger Natronlauge keinen Aldolkörper mehr, sondern derselbe geht unter Wasserabspaltung in ein ungesättigtes Produkt über, entsprechend dem Baeyer'schen Orthonitrocinnamenylmethylketon ($NO_2C_6H_4CH:CHCOCH_3$):

$$NO_2 . C_6H_4 . CHO + CH_3 . CO . C_6H_4 . Br =$$
$$NO_2C_6H_4CH : CHCOC_6H_4Br + H_2O.$$

Bei Anwendung von Orthonitrobenzaldehyd und Metabromacetophenon scheint dies weniger der Fall zu sein, da man hier zum grössten Teile Indigo erhält; neben demselben gelingt es aber, auch noch ungesättigtes Produkt nachzuweisen und zwar sind es hier, wie bei der vorigen Reaktion kurz angedeutet, zwei isomere Körper vom Schmelzpunkt 116° und 168° C. Ausser diesen lässt sich aus den Laugen noch etwas Aldolprodukt vom Schmelzpunkt 107° isolieren.

Aehnliches beobachten wir bei der Condensation mit einer 30 %igen Natronlauge. Die Reaktion tritt hier nur heftiger auf, wodurch schmierige Produkte entstehen, welche die Ausbeute beeinträchtigen.

Schön und glatt erhält man die beiden erwähnten isomeren Körper bei der Condensation mit Salzsäuregas, bei der sie auch näher besprochen werden sollen.

Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd mit Salzsäuregas.

Die Methode, Salzsäuregas als Condensationsmittel zu verwenden, ist längst bekannt und wurde vor Einführung der Natronlauge häufig angewendet. Sie wird folgendermassen ausgeführt:

3 g Orthonitrobenzaldehyd werden in verdünntem Alkohol gelöst, 4 g Metabromacetophenon zugegeben und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet.

Diese Operation wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, wobei sich folgendes bemerken liess: Die Reaktionsflüssigkeit erwärmt sich

stark, und nach einiger Zeit beginnen gelbe Nadeln sich auszuscheiden, die sich, nach beendigter Sättigung, beim Erkalten stark vermehren. Bei näherem Beobachten lassen sich auch einige weisse Flocken bemerken, die sich ebenfalls auszuscheiden beginnen. Saugt man den erst entstandenen Niederschlag ab, so lässt sich aus der Lauge der zweite Niederschlag, die weissen Flocken, mit Wasser fällen. Der erstere, zum grössten Teile aus gelben Nadeln bestehend, wird nun aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich aus der Mutterlauge wieder weisse Flocken fällen lassen. Man hat es also hier offenbar mit zwei Körpern zu thun, einem in Alkohol schwer löslichen und einem leicht löslichen. Der erstere wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vom zweiten, leicht löslichen getrennt; man erhält ihn dann in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168° C.

Aus den bei diesen Krystallisationen erhaltenen Mutterlaugen lässt sich durch Zusatz von Wasser noch einiges vom leichter löslichen Körper fällen. Die sämtlichen erhaltenen Mengen des letzteren werden vereint und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt so bei vorsichtigem Umkrystallisieren kleine, weisse Nädelchen, die sich in Büscheln zusammenlagern; gewöhnlich sind diese jedoch so klein, dass sie nur mit dem Mikroskop beobachtet werden können und das Ganze das Aussehen von kleinen, weissen Körnchen hat, die bei 116° C. schmelzen. Sie sind identisch mit dem Körper der durch Kochen des Aldolproduktes mit Essigsäureanhydrid entstanden ist. Ferner erwies sich sowohl

dieser als auch der erste Körper vom Sm. 168° als identisch mit den bei der Condensation mit 10 %iger Natronlauge erhaltenen Körpern. Die Vermutung, dass es zwei isomere ungesättigte Körper sein könnten, entsprechend dem Baeyer'schen Orthonitrocinnamenylmethylketon, $C_6H_4(NO_2)CH = CHCOCH_3$, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt. Es kommt beiden Körpern also folgende Struktur-Formel zu: $NO_2C_6H_4CH = CHCOC_6H_4Br$ (Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketon).

Aldolprodukte treten bei der Condensation mit Salzsäuregas nicht auf; dieses Condensationsmittel führt gleich unter Wasserabspaltung zu ungesättigten Produkten, entsprechend der Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_4 . CHO + CH_3 . CO . C_6H_4 . Br =$$
$$NO_2 . C_6H_4 . CH = CH . CO . C_6H_4 . Br + H_2O.$$

Die Analyse der beiden obigen Körper lieferte folgende Zahlen; berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}O_3NBr$.

I. Körper, Sm. 168° C.

0,2190 g Substanz lieferten 0,4370 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

0,1600 g » » 6,4 ccm N bei 17° C. und 758 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	54,42	—	54,22 %
H	3,45	—	3,01 %
N	—	4,56	4,22 %

II. Körper, Sm. 119° C.

0,1275 g Substanz lieferten 0,2545 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

0,1560 g » » 5,7 ccm N bei 13° C. und 761 mm Druck.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
C	54,43	—	54,22 %
H	3,57	—	3,01 %
N	—	4,26	4,22 %

Wie also obige Analysen zeigen, ist die procentische Zusammensetzung beider Körper die gleiche; demnach ist ihre Verschiedenheit sehr wahrscheinlich nur durch verschiedene räumliche Lagerung der einzelnen Atome oder Atomgruppen bedingt. Aehnliches beobachten wir bei der bekannten Fumar- und Maleïnsäure. Dieselben, ebenfalls ungesättigte Verbindungen, haben bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Formeln, die sich durch die verschiedene Lage der Radikale mit Bezug auf die doppelte Bindung von einander unterscheiden. Nach ihrem Vorbilde lassen sich für obige Condensationsprodukte folgende zwei Formeln aufstellen:

I.

$$\begin{array}{c} H\,.\,C\,.\,COC_6H_4Br \\ \| \\ NO_2C_6H_4\,.\,C\,.\,H \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{c} H\,.\,C\,.\,COC_6H_4Br \\ \| \\ H\,.\,C\,.\,C_6H_4NO_2 \end{array}$$

Welchem der beiden Körper nun die Formel I und welchem die Formel II zukommt, mag vorläufig dahingestellt bleiben; die Entscheidung wird sich in

der Folge aus ihrer Entstehung und ihrem Verhalten, sowie aus einem Vergleich mit der Fumar- und Maleïnsäure ergeben. Zur Benennung der beiden Isomeren mögen die Schmelzpunkte dienen, so dass wir also haben einen Körper vom Sm. 168°, in Alkohol schwer löslich, und einen vom Sm. 116°, in Alkohol leicht löslich.

Wenden wir uns zunächst der Entstehung der beiden Körper zu, so ist uns schon bekannt, dass beide bei Vornahme der Condensation bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, und zwar erhält man dabei den Körper Sm. 116° in vorwiegender Menge. Es war daher von Interesse, die Entstehung der einzelnen Körper allein näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden noch folgende zwei Versuche unternommen :

1. Condensation unter Kühlung,
2. Condensation in der Wärme.

Dabei ergab sich folgendes :

Nimmt man die Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd mittelst Salzsäuregas unter beständiger Kühlung mit Eis vor, so bildet sich nur der in Alkohol leicht lösliche Körper Sm. 116°. Zwar erhält man hierbei beim nachherigen Fällen mit Wasser zum grössten Teile ein Oel ; dasselbe wird jedoch allmählich fest und geht unter Abspaltung von Salzsäure in den Körper Sm. 116° über. Es bildet sich also zuerst ein Produkt, das Salzsäure angelagert enthält. Aehnliches wurde im hiesigen Laboratorium bei der Condensation von Orthonitrobenzaldehyd und β-Naphtylmethylketon mittels

Salzsäuregas beobachtet; es wurde ebenfalls ein Oel erhalten, das unter Abspaltung von Salzsäure den entsprechenden ungesättigten Körper lieferte. Für ein Anlagerungsprodukt spricht ausserdem die Beobachtung, dass man durch Erhitzen des reinen Körpers Sm. 116° mit concentrierter Salzsäure ebenfalls ein Oel erhält, das nach einigem Stehen die Salzsäure wieder abspaltet und in das ursprüngliche Produkt zurückgeht.

Bei der Condensation in der Wärme bildet sich leichter das in Alkohol schwer lösliche Produkt Sm. 168°, und zwar, in je heisseren Lösungen man die Condensation vornimmt, um so mehr bildet sich davon. Doch gelang es nicht, in einer alkoholischen Lösung das Produkt vom Sm. 168° ausschliesslich zu erhalten, es bildete sich immer der andere Körper vom Sm. 116° daneben.

Bei der Darstellung der beiden isomeren Körper haben wir also kurz folgendes zu berücksichtigen:

1. Der eine Körper vom Sm. 116° entsteht leicht schon in der Kälte;

2. Der andere Körper vom Sm. 168° entsteht schwer, nur in der Wärme und zwar von einer gewissen Temperatur an, unter welcher er sich nicht mehr bildet.

Nach den Regeln über die Lagerung der Atome im Moleküle muss also dem ersteren, leicht entstehenden Körper, die sogenannte begünstigte Atomstellung zukommen, während dem anderen, schwer entstehenden, die minder begünstigte Stellung zuzuschreiben ist. Dieselben Beobachtungen machen wir

bei der Fumar- und Maleïnsäure. Auch hier bildet sich die erstere bedeutend leichter als die letztere, Wir können also schon daraus einen Schluss auf die Constitution der beiden Körper ziehen ; es käme danach dem sich leicht bildenden Körper Sm. 116°, entsprechend der Fumarsäure, die begünstigte Formel

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot COC_6H_4Br \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ NO_2C_6H_4 \cdot C \cdot H \end{array}$$

zu, während dem anderen, schwerer entstehenden Körper Sm. 168°, entsprechend der Maleïnsäure, die minder begünstigte Formel

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot COC_6H_4Br \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ H \cdot C \cdot C_6H_4NO_2 \end{array}$$

zuzuschreiben wäre.

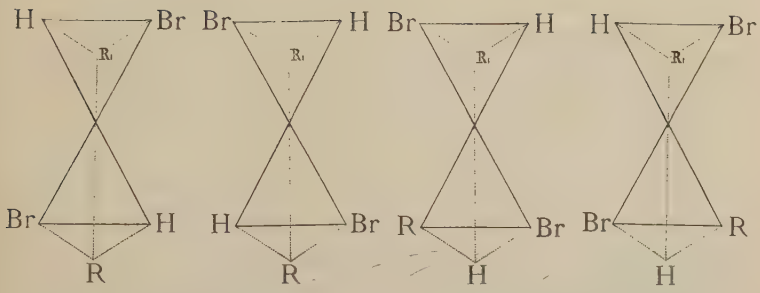
Ebenso wird auch durch die Entstehung des Körpers Sm. 116° aus dem Aldolprodukte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid für ihn die begünstigte Atomstellung in Anspruch genommen, da bei der hierbei erfolgenden Herstellung einer doppelten Bindung die vorher frei beweglichen Atome und Atomgruppen des Moleküls sicherlich die begünstigte Stellung einnehmen werden.

Aber nicht nur die Art und Weise der Entstehung, sondern auch das Verhalten der beiden Körper liefert eine wichtige Stütze unserer eben ausgesprochenen Vermutung. Wie die Maleïnsäure durch Erwärmen mit Salzsäure in Fumarsäure übergeht, so geht auch unsere minder begünstigte Modifikation vom Sm. 168° durch Erhitzen mit Salzsäure in die begünstigtere

vom Sm. 116° über. Das Gleiche erreicht man durch Schmelzen des ersten Körpers; nach dem Erstarren der Schmelze besteht dieselbe ebenfalls aus dem Körper Sm. 116°. Diese Umwandlung des einen Körpers in den andern lässt sich dadurch erklären, dass durch die Wirkung der Salzsäure oder der Wärme, die Doppelbindung für einen Moment gelöst wird, wobei die Atome des Körpers, die dadurch für diesen Augenblick ihre freie Beweglichkeit zurückerhalten, in die begünstigte Modifikation übergehen [1]. Aehnliches beobachten wir bei der Darstellung der Additionsprodukte der beiden Körper, indem z. B. beide dasselbe Bromid liefern.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Wesen der Stereoisomerie bedingt durch das Vorhandensein der doppelten Bindung und muss also nach Aufhören derselben verschwinden. Der ungesättigte Körper, dessen Atome durch Aufhebung der Doppelbindung ihre freie Beweglichkeit zurückerhalten, nimmt seine begünstigtste Atomstellung an. So müssen also durch Anlagerung von zwei Bromatomen, wodurch die Doppelbindung aufgehoben wird, identische Körper entstehen. Allerdings wäre hier noch eine andere Art von Stereoisomerie möglich, indem durch verschiedene Lagerung der Bromatome an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen vier stereoisomere Körper (und daraus zwei racemische Verbindungen) entstehen können, wie folgende Schemata zeigen :

[1] J. Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.



Aus der maleïnoiden Form. Aus der fumaroiden Form.

Das Aufhören der Stereoisomerie wurde aber durch die Darstellung des Dibromids vollauf bestätigt. Aus beiden Körpern resultiert, wie wir später sehen werden, ein und dasselbe Dibromid.

Diese Betrachtungen, sowie die vorausgegangenen Beobachtungen über die Entstehung der beiden Körper, woran sich noch die gleich zu erwähnende Condensation mit concentrierter Schwefelsäure schliesst, die bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte nur die begünstigte Modifikation vom Sm. 116° lieferte, beweisen zur Genüge unsere Annahmen über die Constitution der beiden Körper, sofern nur die entsprechende Constitution der Maleïn- und Fumarsäure als richtig anerkannt wird.

Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd mit conc. Schwefelsäure.

Die Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd mittelst concentrierter Schwefelsäure wurde ebenfalls bei verschiedenen

Temperaturen vorgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte. Zu diesem Zwecke werden 3 g o-Nitrobenzaldehyd in Eisessig gelöst, 4 g m-Bromacetophenon zugegeben und die Mischung so lange mit concentrierter Schwefelsäure versetzt, bis sich die eintretende Reaktion durch Bräunen der Flüssigkeit bemerkbar machte. Verdünnt man nach einigem Stehen mit Wasser, so scheiden sich gelbliche Flocken aus, die sich als die begünstigte Modifikation Sm. 116° des Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketons charakterisieren liessen. Dasselbe Resultat hatte die Condensation der beiden Körper in der Kälte.

Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketon, Sm. 168°,

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \| \\ H \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br. \end{array}$$

Die maleïnoïde Form des o-Nitrocinnamenylmetabromphenylketons bildet, wie schon erwähnt, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168° C. Dieselben lösen sich ferner in Aether, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Chloroform, namentlich beim Erwärmen, am schwersten aber in Alkohol. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Schmelzen lassen sie sich in die begünstigte Modifikation vom Sm. 116° überführen. Erhitzt man einen Teil derselben in alkoholischer Lösung mit Natronlauge, so erhält man beim nachherigen Uebersättigen mit Salzsäure eine Abscheidung von Indigblau.

Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketon, Sm. 116°,

$$NO_2 . C_6H_4 . C . H$$
$$\|$$
$$H . C . CO . C_6H_4 . Br.$$

Die fumaroïde Form des Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketons bildet beim Auskrystallisieren aus Alkohol kleine, weisse Nädelchen, die sich in Büscheln zusammenlagern und bei 116° C schmelzen. Im Gegensatz zu dem isomeren Keton vom Sm. 116° lösen sie sich viel leichter in den verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Eisessig, namentlich leichter in Alkohol. Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung derselben mit Natronlauge und nachheriges Uebersättigen mit Salzsäure erhält man ebenfalls Indigo.

Dibromid des Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketons,

$NO_2 . C_6H_4 . CH . Br — CHBr . CO . C_6H_4 . Br.$

Die beiden isomeren Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketone enthalten bekanntlich die ungesättigte Gruppe — CH = CH —, die nach der allgemeinen Regel leicht zwei Atome Wasserstoff oder Halogen addiert, so dass also aus ihnen durch Addition von zwei Atomen Brom Dibromide entstehen müssen. Jedoch bilden sich hierbei nicht, wie erwartet werden könnte, zwei verschiedene Additionsprodukte, sondern es entsteht von beiden Modifikationen ein und

dasselbe Dibromid, indem die Atome der beiden Isomeren, bei Sprengung der Doppelbindung, infolge ihrer nunmehr freien Beweglichkeit die begünstigte Atomgruppierung annehmen. Für beide gilt die allgemeine Gleichung :

$$NO_2C_6H_4 . CH = CH . CO . C_6H_4Br + 2\ Br =$$
$$NO_2C_6H_4 . CHBr — CHBr . CO . C_6H_4Br.$$

Die Darstellungsweise des Dibromides ist für beide Modifikationen dieselbe und zwar erhält man es sowohl durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung, als auch durch direktes Einwirken von Brom auf das trockene Keton.

Zuerst wurde die Bromierung in Eisessiglösung vorgenommen. Zu diesem Zwecke löst man 2 g Keton unter Erwärmen in etwas Eisessig, kühlt ab und setzt in der Kälte 1 Mol. Brom (0,96 g) zu, worauf man das Ganze 24 Stunden stehen lässt. Während dieser Zeit setzen sich im Kölbchen kleine, gelbliche Prismen nieder. Die Abscheidung wird durch Zusatz von Wasser vervollständigt und die feste Masse aus Alkohol umkrystallisiert.

Aehnlich verfährt man beim direkten Bromieren, nur dass man hier die beiden Componenten, ohne sie in irgend etwas zu lösen, in einem trockenen Reagenzglase oder Kölbchen zusammen giebt und 24 Stunden verstopft stehen lässt, worauf man umkrystallisiert.

Bei der Umkrystallisation des nach beiden Methoden entstandenen Produktes, erhält man kleine, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 163° C. Dieselben

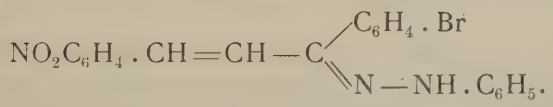
lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Eisessig. Durch Umkrystallisieren aus letzterem erhält man meist kleine, weisse Nadeln.

Die Brombestimmung bestätigte die Anlagerung von zwei Bromatomen und entsprach der Formel $C_{15}H_{10}O_3Br_3N$.

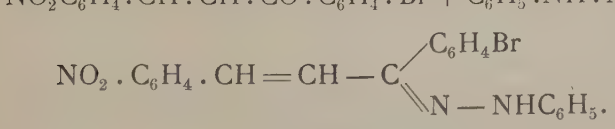
0,1490 g Substanz lieferten 0,1710 g Ag Br.

	Gefunden :	Berechnet :
Br	48,99	48,78 %

Phenylhydrazon des Orthonitrocinnamenylmetabromphenylketons,



Bei der Condensation von Metabromacetophenon mit Orthonitrobenzaldehyd blieb den entstandenen Produkten der Charakter als Keton erhalten ; es müssen dieselben also im Stande sein, mit Phenylhydrazin sogenannte Hydrazone zu bilden, nach der Gleichung :



Aehnlich aber wie durch Erwärmen mit Salzsäure

die minder begünstigte Modifikation der beiden isomeren Ketone in die begünstigte übergeführt wird, so scheint auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin die Doppelbindung für einen Augenblick gelöst zu werden, wobei der Körper seine begünstigtste Atomstellung annimmt; denn aus beiden isomeren Modifikationen wurde durch Behandeln mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Hydrazon erhalten.

1,6 g Condensationsprodukt werden in Eisessig oder Alkohol gelöst, 0,6 g reines Phenylhydrazin hinzugefügt und die Reaktionsflüssigkeit, nachdem sie etwas erhitzt worden ist, 12 Stunden stehen gelassen. Sollte sich während dieser Zeit etwas Ausgangsmaterial, an den Nadeln erkennbar, ausscheiden, so bringt man dieses durch nochmaliges Erwärmen wieder in Lösung. Versetzt man die Flüssigkeit nach 12-stündigem Stehen mit Wasser, so fällt das Hydrazon in ziegelroten Flocken aus. Dieselben werden abgesaugt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wobei man dunkelrote Körnchen vom Schmelzpunkt 58° C. erhält, die sich leicht in Aether und Chloroform lösen, ferner in Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroïn löslich sind. Versetzt man einige Körnchen mit concentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine schön grünblau gefärbte Lösung, deren Farbe bei Wasserzusatz in ein schmutziges Gelb übergeht; diese Farbenreaktion wurde bei sämtlichen Hydrazonen dieser Art beobachtet.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

$$C_{21}H_{16}N_3O_2Br.$$

0,1730 g Substanz lieferten 15,5 ccm N bei 13° C. und 759 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet :
N 10,18	9,95 %

Condensation von Metabromacetophenon mit Para- und Metanitrobenzaldehyd.

Nach der Baeyer'schen Regel, dass Aldolprodukte dann beständig sind, wenn die Nitro- und Aldehydgruppe sich an demselben Benzolkern befinden, konnten bei der Condensation von Metabromacetophenon mit Para- und Metanitrobenzaldehyd ebenfalls Aldolprodukte erwartet werden. Die Versuche entsprachen jedoch nicht diesen Erwartungen; sondern eine Condensation des Ketons mit einem der beiden Aldehyde, unter denselben Bedingungen ausgeführt wie jene mit Orthonitrobenzaldehyd, lieferte, statt der zu erwartenden Aldolprodukte, nur die ungesättigten Nitrozimmtsäureketone.

Trotz guter Kühlung und vorsichtigem Zugeben von schwacher Natronlauge (1 %iger) gelang es nicht, das Aldolprodukt zu fassen. Bei Eintritt der alkalischen Reaktion bräunte sich die Reaktionsflüssigkeit schwach, und es schieden sich alsbald gelblich weisse Nädelchen aus, die sich als identisch mit dem durch Condensation mit 10 %iger Natronlauge erhaltenen Produkt erwiesen.

Auch aus der Mutterlauge liess sich nichts mehr gewinnen. Durch Fällen mit viel Wasser und längeres

Stehen, schieden sich noch einige weisse Flocken aus, die sich aber ebenfalls als ungesättigtes Produkt charakterisieren liessen.

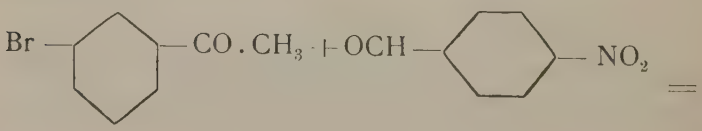
Die Derivate der durch Condensation von Metabromacetophenon mit p- und m-Nitrobenzaldehyd erhaltenen Produkte schliessen sich denen des mit o-Nitrobenzaldehyd erhaltenen Condensationsproduktes vollkommen an. Wie von diesem wurden auch von obigen Produkten Dibromid und Phenylhydrazon dargestellt. Darstellung und Reaktion derselben entsprechen ebenfalls der aus o-Nitrocinnamenylmetabromphenylketon.

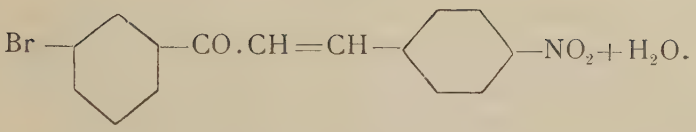
Condensation von Metabromacetophenon und Paranitrobenzaldehyd

vermittelst 10-30 %iger Natronlauge.

Die Condensation von Metabromacetophenon und Paranitrobenzaldehyd mit 10 %iger Natronlauge giebt, da hier keine die Reaktion beeinträchtigende Indigobildung eintritt, gute Resultate. Jedoch liefert sie nur ein einziges Produkt; ein isomeres davon konnte nicht erhalten werden.

Die Ausführung der Condensation, sowie die dabei stattfindende Reaktion entsprechen ganz der oben beschriebenen Condensation mit Orthonitrobenzaldehyd:





Gegenüber der Condensation mit 1 %iger Natronlauge, die dasselbe Produkt liefert, lässt sich bemerken, dass die Reaktion schneller und heftiger von statten geht; die Ausscheidung des Condensationsproduktes erfolgt rascher, und auch äusserlich giebt sich die heftigere Reaktion durch stärkere Bräunung der Flüssigkeit kund. Die Ausbeute ist eine gute zu nennen.

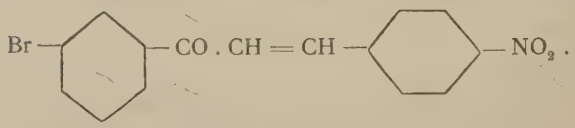
In der Absicht, eine Condensation zwischen einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen Keton zu bewirken, wie dies in mehreren Fällen v. Kostanecki gelungen ist, wurden die beiden Componenten unter Anwendung einer 30 %igen Natronlauge in der Wärme zu condensieren versucht. Diese Versuche hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg; es resultierte immer das gewöhnliche, ungesättigte Zimmtsäurederivat und zwar in minder guter Ausbeute, da hierbei die Reaktion so heftig von statten geht, dass sich die Reaktionsflüssigkeit schwärzt und schmierige Produkte auftreten.

Condensation von Metabromacetophenon und Paranitrobenzaldehyd mit Salzsäuregas.

Die Condensation der beiden Componenten mittels Salzsäuregas wurde ebenfalls in derselben Weise ausgeführt, wie sie bei dem entsprechenden Ortho-

derivat beschrieben ist. Jedoch ist zu bemerken, dass hierbei, ebenso wie bei der Condensation mit 10 %iger Natronlauge, nur ein einziger Körper erhalten werden konnte. Derselbe entspricht dem durch Condensation mit Natronlauge entstandenen vollkommen. Die Ausbeute ist ebenfalls gut.

Paranitrocinnamenylmetabromphenylketon,



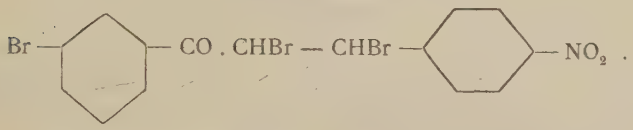
Das durch obige Condensationen erhaltene Produkt, das Paranitrocinnamenylmetabromphenylketon, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, fast weisse Nadeln, die bei 164-165° C. schmelzen. In Chloroform und Benzol sind sie leicht löslich, schwerer schon in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig.

Die Analyse ergab folgende Zahlen; berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}O_3NBr$.

0,1190 g Substanz lieferten 0,2380 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.
0,1055 g » » 0,0600 g Ag Br.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	54,54	—	54,22 %
H	3,36	—	3,01 %
Br	—	24,25	24,09 %

Dibromid des Paranitrocinnamenylmetabrom-phenylketons,

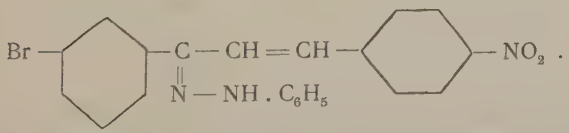


Das Dibromid des Paranitrocinnamenylmeta-bromphenylketons wurde durch direktes Bromieren desselben erhalten. Das Reaktionsprodukt wird mit Eisessig aufgenommen und aus diesem oder aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 155° C. Dieselben lösen sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Ligroïn und Eisessig. Die Brombestimmung bestätigte die Anlagerung von 2 Bromatomen und somit die Formel $C_{15}H_{10}O_3Br_3N$.

0,1110 g Substanz lieferten 0,1279 g Ag Br.

	Gefunden :	Berechnet :
Br	48,92	48,78 %

Phenylhydrazon des Paranitrocinnamenylmeta-bromphenylketons,



Das Phenylhydrazon des Paranitrocinnamenyl-metabromphenylketons durch Behandeln des letztern mit Phenylhydrazin in Eisessig- oder alkoholischer

Lösung gewonnen, bildet, sofort abgesaugt und im Vakuum abgetrocknet, ein schön ziegelrotes Pulver, das bei 81-82° C. schmilzt. Beim Stehen an der Luft erleidet es Zersetzung ; dabei verliert es an Farbe, wird gelber, und der Schmelzpunkt nähert sich immer mehr dem Ausgangsprodukte. Ein Versuch, das Hydrazon durch Umkrystallisation zu reinigen, misslang, da beim Erwärmen ebenfalls Zersetzung eintrat und aus kalten Lösungsmitteln schmierige Produkte erhalten wurden. Das Hydrazon löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, leicht in Eisessig und Chloroform. Mit concentrierter Schwefelsäure erhält man die bekannte (S. 56) blaue Färbung.

Zur Analyse wurde das durch Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser herausfallende Produkt verwandt.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes ; berechnet auf die Formel $C_{21}H_{16}N_3O_2Br$.

0,1060 g Substanz liefern 8,4 ccm N bei 13° C. und 751 mm Druck.

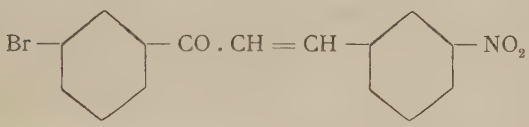
	Gefunden :	Berechnet :
N	9,27	9,95 %

Condensation von Metabromacetophenon mit Metanitrobenzaldehyd.

Die Condensation von Metabromacetophenon und Metanitrobenzaldehyd mit den verschiedenen Condensationsmitteln, verläuft analog der mit Paranitrobenzaldehyd. Ein Aldolprodukt konnte ebenfalls nicht

erhalten werden; durch Condensation mit 1- oder 10- oder 30 %iger Natronlauge, sowie mit Salzsäuregas, gelangt man zu einem einzigen, dem Paraderivat entsprechenden Produkte, dem Metanitrocinnamenylmetabromphenylketon. Die Ausführung der betreffenden Operationen entspricht ebenfalls den oben beschriebenen.

Metanitrocinnamenylmetabromphenylketon,



Das bei sämtlichen obigen Condensationen erhaltene Produkt, das Metanitrocinnamenylmetabromphenylketon, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, fast weisse, glänzende Nadeln, die bei 156-157° C. schmelzen. Dieselben lösen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig.

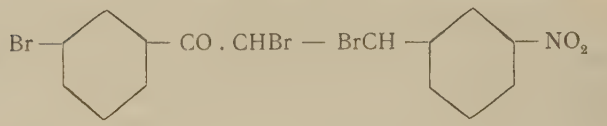
Die Analyse ergab folgende Zahlen; berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}O_3BrN$.

9,1280 g Substanz lieferten 0,2550 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.

0,1200 g » » 0,0670 g Ag Br.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	54,33	—	54,22 %
H	3,47	—	3,01 %
Br	—	24,25	24,09 %

Dibromid des Metanitrocinnamenylmetabrom-phenylketons,



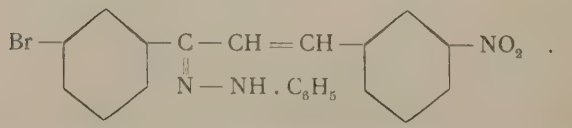
Das Dibromid des Metanitrocinnamenylmeta-bromphenylketons wurde durch direktes Bromieren desselben dargestellt. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, weisse Prismen, die bei 164-165° C. schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig lösen.

Die Brombestimmung bestätigte die Anlagerung von zwei Bromatomen und die Formel $C_{13}H_{10}O_3Br_3N$.

0,1160 g Substanz lieferten 0,1330 g Ag Br.

	Gefunden :	Berechnet :
Br	49,05	48,78 %

Phenylhydrazon des Metanitrocinnamenylmeta-bromphenylketons,



Das Phenylhydrazon des Metanitrocinnamenyl-metabromphenylketons fällt aus der Reaktionsflüssigkeit, einer alkoholischen oder Eisessiglösung, auf Zu-

satz von Wasser in chromgelben Flocken aus, die bei 55-56° C. schmelzen und sich leicht in Benzol und Chloroform, ferner in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn lösen. Versuche, sie aus irgend einem dieser Lösungsmittel umzukrystallisieren, scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit; jedoch ist dieses Hydrazon beständiger als das vorher erwähnte Parahydrazon. Mit concentrierter Schwefelsäure giebt es ebenfalls eine blau gefärbte Lösung.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes, berechnet auf die Formel $C_{21}H_{16}N_3O_2Br$:

0,1010 g Substanz lieferten 8,6 ccm N bei 14° C. und 755 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	9,89	9,95 %

Fassen wir die in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtungen und Erfahrungen kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

1. Metabromacetophenon kann nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden:

a) Ausgehend von der Metabrombenzoësäure, durch Darstellung ihres Chlorides, Combinierung desselben mit Natracetessigester und Verseifen des Metabrombenzoylacetessigesters mit Schwefelsäure;

b) ausgehend vom Acetophenon selbst, indem man dasselbe nitriert, reduciert und in dem diazo-

tierten Amidoprodukt die Diazogruppe durch Brom ersetzt.

2. Aus Metabromacetophenon entsteht die Metabrommandelsäure leicht nach der Engler-Wöhrleschen Methode.

3. Durch Condensation von Metabromacetophenon und Orthonitrobenzaldehyd mittelst Natronlauge von verschiedener Stärke erhält man drei, mittelst Salzsäuregas und Schwefelsäure zwei verschiedene Produkte und zwar ein Aldolprodukt, sowie zwei verschiedene ungesättigte Nitrozimmtsäurederivate; mittelst der beiden letzteren Condensationsmitteln erhält man nur Nitrozimmtsäurederivate.

4. Die Condensation von Metabromacetophenon mit para- und meta-Nitrobenzaldehyd führt nur zu ungesättigten Produkten.

Es liefert uns also die Condensation von Metabromacetophenon mit den drei Nitrobenzaldehyden einerseits wieder eine Bestätigung der von Baeyer und Engler aufgestellten Theorieen über die Beständigkeit der Aldolprodukte, andererseits zeigt sie, dass das Vorhandensein der Nitrogruppe an dem Aldehydrest allein nicht immer genügt, um dem Aldolprodukte hinreichende Beständigkeit zu erteilen. Die Thatsache, dass es hier nun gelang, durch Condensation mit Orthonitrobenzaldehyd ein Aldol zu erhalten, lässt schliessen, dass für die Beständigkeit der Aldolprodukte noch andere Faktoren in Betracht kommen, und dass unter diesen die Stellung der Nitrogruppe und Aldehydgruppe zu einander eine Hauptrolle spielt. Aehnliches wurde im Karlsruher Laboratorium

bei anderen derartigen Arbeiten beobachtet, so z. B. gelang es Engler und Bartozewicz [1] in der schon erwähnten Arbeit über Condensation von β-Naphtylmethylketon mit den drei Nitrobenzaldehyden nur mit Ortho- und Paranitrobenzaldehyd, Aldole zu bekommen.

Auch für das Auftreten von Stereoisomerieerscheinungen dürfte die Orthostellung die bevorzugte sein ; denn nur mit Orthonitrobenzaldehyd wurden stereoisomere Körper erhalten.

[1] Bartozewicz, Inaug.-Dissert. Bern 1895.

Lebenslauf.

Geboren bin ich am 2. Mai 1874 zu Odern im Ober-Elsass. Meine Eltern waren der Kaufmann Alexander Dettwiller und seine Ehefrau Emilie, geb. Uhlen. Beide sind mir leider bereits durch den Tod entrissen. Ich wurde in der katholischen Religion erzogen. Durch Privatunterricht und Besuch eines Gymnasiums zu Strassburg i./El. auf die Hochschule vorbereitet, hörte ich im Sommersemester 1893 an der Kaiser-Wilhelm-Universität daselbst Chemie und arbeitete im dortigen Universitätslaboratorium. Da ich beschloss, mich dem Studium der technischen Chemie zu widmen, bezog ich mit Beginn des Wintersemesters 1893/94 die Technische Hochschule zu Karlsruhe, der ich 7 Semester als Student angehörte. Im Sommersemester 1897 wurde ich an der Universität zu Freiburg in der Schweiz immatrikuliert.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Strassburg: Fittig; in Karlsruhe: Geh. Rat C. Engler, Geh. Rat Schenkel, Geh. Hofrat Bunte, Geh. Hofrat Wiener, Hofrat Meidinger, Hofrat Lehmann, Lindner, Osann, Brauns, Futterer, Friedländer, Klein, Dieckhoff, Schleiermacher, Kast, Scholl, Wislicenus, Haber, Herkner, Schmidt; in Freiburg in der Schweiz: v. Kowalski, Bistrzycki, de Girard, Thomas-Mamert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern für die mir während meiner Studienzeit erwiesene Unterstützung und Belehrung meinen herzlichsten Dank abzustatten.